# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003747

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-273735

Filing date: 21 September 2004 (21.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



## 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

07. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 9月21日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-273735

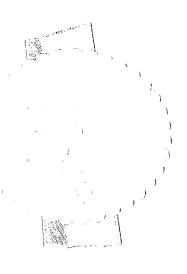
パリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 2 7 3 7 3 5

出 願 人
Applicant(s):

株式会社東芝 富士色素株式会社



2005年 4月15日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office





株式会社東芝 深谷工場内

【書類名】 特許願 【整理番号】 DTE04-009 【提出日】 平成16年 9月21日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 C09K 11/602 H05B 33/10 【発明者】 【住所又は居所】 宫城県仙台市青葉区片平2-1-1 多元物質科学研究所内 【氏名】 窪田 俊一 【発明者】 【住所又は居所】 埼玉県深谷市幡羅町一丁目9番地2

【氏名】 伊藤 武夫

【発明者】 【住所又は居所】 兵庫県川西市小花2丁目23-2 富士色素株式会社内 【氏名】 坂井 和夫

【特許出願人】 【識別番号】 000003078 【氏名又は名称】 株式会社東芝

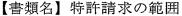
【特許出願人】 【識別番号】 591075467 【氏名又は名称】 富士色素株式会社

【代理人】 【識別番号】 100077849

【弁理士】 【氏名又は名称】 須山 佐一

【手数料の表示】 【予納台帳番号】 014395 【納付金額】 16,000円 【提出物件の目録】

> 【物件名】 特許請求の範囲 1 明細書 1 【物件名】 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0007496



#### 【請求項1】

蛍光体の粒子と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子を含む発光体層を備えており、前記電子放出材が導電性化合物から成り、かつ前記発光体層に占める前記電子放出材の含有量の割合が、1~75重量%であることを特徴とする電界発光素子。

#### 【請求項2】

前記発光体層の一方の主面に沿って配置された透明電極層と、他方の主面に誘電体層を 介して対向配置された背面電極層とをそれぞれ有することを特徴とする請求項1記載の電 界発光素子。

#### 【請求項3】

前記電子放出材が、 $10^7 \Omega \cdot c$  m以下の電気抵抗値を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電界発光素子。

## 【請求項4】

前記電子放出材の粒子が、ITO (Indium Tin Oxide) を主成分とする微粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電界発光素子。

#### 【請求項5】

前記電子放出材の粒子が、ATO(Antimony Tin Oxide)を主成分とする微粒子であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電界発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】電界発光素子

#### 【技術分野】

[0001]

本発明は、電界発光蛍光体を用いた電界発光素子に関する。

#### 【背景技術】

#### [0002]

エレクトロルミネセンス(EL)は、物質に電界(電場)を印加したときに生じる発光 現象をいい、このような発光を生じる蛍光体(電界発光蛍光体)を発光体層として有する 素子(以下、電界発光素子と示す。)は、近時、ディスプレイデバイス、液晶表示装置の バックライト、照明などの用途に使用されている。

#### [0003]

電界発光素子には、大別して分散型と薄膜型と 2 種類の構造のものがあり、いずれの構造においても、電界発光蛍光体として、例えば、多量の硫化銅( $Cu_2$  Sもしくは $Cu_x$  S)を母体である Zn Sの結晶中に析出させた銅付活硫化亜鉛蛍光体(Zn S:Cu, C 1)が用いられる。

#### [0004]

分散型電界発光素子は、電界発光蛍光体の粒子をシアノエチルセルロースのような高誘電体物質(有機バインダ)中に分散させた蛍光体材料により発光体層を形成し、この発光体層を、少なくとも片面側に絶縁高誘電体層を介して2つの電極層で挟み込んで構成される。そして、2つの電極層のうちで少なくとも一方を透明電極層として、電極層間に所定の電圧および周波数の交流電圧を印加することにより、発光が得られる。(例えば、特許文献1参照)

#### [0005]

薄膜型電界発光素子は、ガラス基板の上にITO透明電極層、第1絶縁層、電界発光体層、第2絶縁層、背面金属電極層が順に積層して形成された構造を有している。そして、電界発光体層は、蒸着などの方法により  $1/10~\mu$  mオーダーの厚さの薄膜状に形成されている。ITO透明電極層と背面金属電極層との間に 100 V程度の交流電圧を加え、電界発光体層 23 に  $2 \times 10^6$  V/c m程度の高電界を印加することにより、発光が得られる。(例えば、非特許文献 2 参照)

#### [0006]

しかしながら、従来からの分散型電界発光素子においては、使用可能な電界発光蛍光体が、銅を付活剤とする硫化亜鉛系のものに限られ、発光色が緑色などに限られていた。そのため、カラー(3色形)の電界発光素子を実用化することが難しかった。

#### [0007]

また、発光輝度が不十分であるため、利用範囲が限られていた。すなわち、良好な輝度を得るには、粒径  $30~\mu$  m程度の大粒径の蛍光体を使用し、厚さ  $100~\mu$  m以上の蛍光体層(発光体層)を形成する必要があり、またそのような発光体層でも最大輝度が 100~c d·m² 前後と低いため、使用できる用途が限られていた。

#### [0008]

さらに、薄膜型の電界発光素子においては、厚さ  $0.5 \mu$  m程度の発光体層に高電界を印加するため、高輝度の発光を得ることができるが、薄膜状の電界発光体層の形成は蒸着などの方法によるため、成膜できる蛍光体の種類が限定された。したがって、発光色がオレンジ色などに限られ、実用化に向けての選択に限界があった。また、大画面の作成が難しいばかりでなく、コスト的に高くなるなどの問題があった。

【特許文献1】特開平7-226353号公報

【非特許文献 1 】 (T. Inoguti, M. Takeda, Y, Kakihara, Y. Nakata and M. Yoshida:'74S ID Intern. Symposium Digest, 84(1974)

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0009]

本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、高輝度を有し、高歩留まり、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### [0010]

本発明の電界発光素子は、蛍光体の粒子と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子を含む発光体層を備えており、前記電子放出材が導電性化合物から成り、かつ前記発光体層に占める前記電子放出材の含有量の割合が、1~75重量%であることを特徴としている。

#### 【発明の効果】

#### [0011]

本発明の電界発光素子によれば、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができる。そして、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を得ることができ、広範な用途を実現することができる。また、必ずしも蒸着法によることなく、簡易な方法により発光層を形成することができるので、低コストで大面積の発光素子を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0012]

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

#### [0013]

本発明の第1の実施形態は分散型電界発光素子であり、図1に示すように、蛍光体の粒子1と、導電性化合物から成る電子放出材の粒子2をそれぞれ含む発光体層3を、両面側にそれぞれ絶縁層4を介し、2つの電極層5で挟み込んだ構造を有する。絶縁層4は、発光体層3の片面側にだけ設けてもよい。また、絶縁層4とともに誘電体層を設けることもできる。

#### [0014]

第1の実施形態の電界発光素子において、電子放出材の粒子2は、発光体層3に含有される蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、蛍光体粒子1の外周に密着して配置され、あるいは蛍光体粒子1の間に密接して填め込まれている。そして、この電子放出材の含有量の発光体層全体に占める割合は、1~75重量%の範囲になっている。

#### [0015]

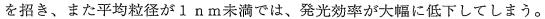
電子放出材の粒子 2 は、必ずしも蛍光体粒子 1 の周りに均一に付着している必要はなく、部分的に偏在していたり、あるいは蛍光体粒子 1 間に凝集して存在していてもよい。発光体層 3 を形成するには、通常の方法で製造された蛍光体粒子 1 と電子放出材粒子 2 とを混合した後、混合物を電極層 5 の間で挟み込み、常温で加圧処理する方法を採ることができる。また、蛍光体粒子 1 から成る薄層と電子放出材粒子 2 から成る薄層を交互に積層する方法を採ることもできる。スプレードライ法などで、蛍光体粒子 1 の周りに電子放出材粒子 2 を付着させる方法を採ることができ、反対に電子放出材粒子 2 の周りに蛍光体粒子 1 を付着させたものを、発光体層 3 として形成してもよい。

#### [0016]

本発明の実施形態に使用される蛍光体としては、公知の蛍光体を挙げることができる。例えば、緑色の発光を示すZ n S : C u や Z n  $_2$  S i O 4 : M n 、高効率の青色発光を示すZ n S : A g 、 B a M g A I 1  $_0$  O 1  $_7$  : E u 、赤色発光を示すY 2 O 2 S : E u や Y 2 O 3 : E u などを使用することができ、発光色、輝度、寿命、コストなどの種々の要求に対応することができる。

#### [0017]

蛍光体粒子1の粒径(平均粒径)は $1 n m \sim 100 \mu m$ とし、より好ましくは $10 n m \sim 30 \mu m$ とする。蛍光体粒子1 n m m m2の  $\mu m$ 2の  $\mu m$ 2 を超えると、しきい電圧の上昇



#### [0018]

実施形態に使用される電子放出材は、 $10^7\Omega \cdot cm$ 以下、好ましくは $10^4\Omega \cdot cm$ 以下、より好ましくは $10^0\Omega \cdot cm$ ( $1\Omega \cdot cm$ )以下の電気抵抗値を有する導電性化合物から構成される。電子放出材の電気抵抗値が $10^7\Omega \cdot cm$ より高い場合には、十分な電子放出能を持たず、蛍光体の発光を生じさせることが難しい。

#### [0019]

このような導電性化合物としては、ATOやITOのような導電性酸化物、およびこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン(TiO2)などの複合導電性酸化物などが挙げられる。また、酸化亜鉛(ZnO)や酸化チタン(TiO2)、硫化銅(Cu2S)、などを使用することもできる。さらに、体色が黒であるための配合量の限界が存在するが、少量であれば、単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ(CNT)を使用することも可能である。

#### [0020]

このような電子放出材の粒子形状は、特に限定されない。針状であっても球状であってもよい。また、外周面に微細な突起や欠損部があってもなくても、十分な電子放出が可能である。

#### [0021]

電子放出材粒子2の含有割合は、使用する電子放出材と蛍光体の種類および粒径により大きく異なってくるが、発光体層3(蛍光体層)中の含有量が1~75重量%の範囲とすることが好ましい。より好ましい範囲は5~50重量%である。電子放出材粒子2の含有割合が75重量%より大きい場合には、発光部となる蛍光体部分が相対的に少なくなりすぎるため、発光効率が低下する。また、着色した電子放出材粒子2による光吸収のため、発光効率の低下を生じる場合がある。反対に1重量%未満では、電子の放出が少なくなりすぎるため、輝度の低下やしきい電圧の上昇を生じ好ましくない。

#### [0022]

さらに、本発明の実施形態において、蛍光体粒子1と電子放出材粒子2を含む発光体層3の厚さは、発光輝度および発光開始電圧を決定する重要な要素であり、蛍光体粒子1の平均粒径に対して1~100倍とすることが好ましく、より好ましくは1.5~20倍の厚さとする。発光を生じるためには、電界がかかる厚さ方向で、蛍光体粒子1間に電子放出材粒子2が介在していなければならず、発光体層3の厚さが薄すぎる場合には、その介在状態が少なく、発光が生じない。反対に厚すぎる場合には、発光開始電圧が高くなり過ぎるばかりでなく、光の取り出し効率が低下するため、輝度が低くなり好ましくない。

#### [0023]

蛍光体粒子1の平均粒径が小さくなるほど、膜厚を厚くすることなく、電子放出材粒子2を十分に介在させることができるようになるため、蛍光体への十分な電圧印加との両立が可能になる。そのため、発光輝度を高くすることができる。しかし、あまりに小さくすると、蛍光体そのものの発光効率が低下する傾向にあるが、それらは、蛍光体によって異なる。したがって、蛍光体粒子1の平均粒径の最適値は、各々の蛍光体の種類により異なるものとなる。

#### [0024]

本発明の実施形態の電界発光素子においては、蛍光体の粒子1と、その母体および付活剤に由来しない導電性化合物から成る電子放出材の粒子2をそれぞれ含む発光体層3が、絶縁層4を介して2つの電極層5の間に挟み込まれた構造を有しているので、電極層5間に交流電界が印加されると、詳細なメカニズムは明らかではないが、電子放出材粒子2の一部(例えば、端部)から電子が放出され、近傍の蛍光体を励起して発光を生じさせる。こうして、従来は発光が難しいとされていた各種の蛍光体を、電界印加により容易に発光させることができ、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を得ることができる。

#### [0025]

本発明は、分散型電界発光素子だけでなく、薄膜型電界発光素子としての適用も可能である。すなわち、第2の実施形態は薄膜型電界発光素子であり、図2に示すように、ガラス基板(図示を省略。)の上にITO透明電極層6、第1絶縁層7、薄膜状の電界発光体層8、第2絶縁層9、背面金属電極層10が順に積層して形成された構造を有している。電界発光体層8は薄膜状に形成されており、蛍光体粒子から成る蛍光体層11中に前記した導電性化合物から成る電子放出材粒子2が含有されて構成されている。このような構造の電界発光素子においても、低い電圧で高輝度を実現することができる。

#### [0026]

第1の実施形態の電界発光素子の構造を、単色形(モノクローム)分散型電界発光素子 を例に挙げてさらに詳しく説明する。

#### [0027]

この電界発光素子では、蛍光体の粒子と、導電性化合物から成る電子放出材の粒子をそれぞれ含む発光体層の一方の主面に、透明電極基板が配置されている。透明電極基板は、ガラス基板やポリエステル(PET)フィルムのような透明基板上に、ITO膜やSnO2膜などの透明電極層がスパッタ法、CVD法、印刷法などにより形成された構造を有し、透明電極層が発光体層と接するように配置されている。透明電極層と発光体層との間には、シアノエチルセルロースのような高誘電率絶縁層を介揮することができる。

#### [0028]

また、発光体層の他方の主面には、 $TiO_2$ やチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )などの高誘電率の微粒子からなる絶縁誘電体層が積層して形成され、その上にAl 箔のような金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層が配置されている。さらに、背面電極層の上にシール板が設けられ、これら全体を例えば熱圧着することによって、電界発光素子が構成されている。そして、透明電極層および背面電極層からそれぞれ電極が引き出されており、これら電極から発光体層に交流電圧が印加されるように構成されている。

#### 【実施例1】

#### [0029]

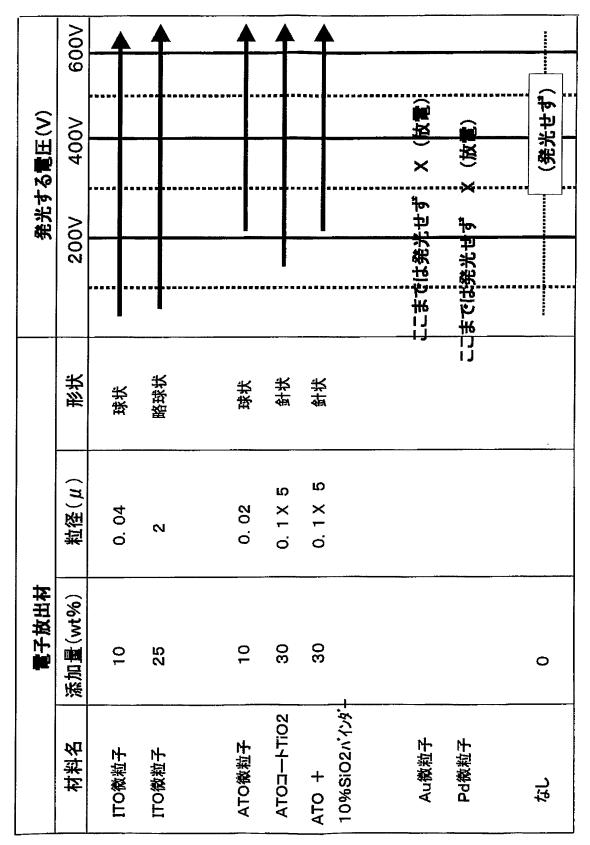
表 1 に示す粒径(平均粒径)および形状を有する電子放出材の粒子を、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体(Z n S: C u, A 1; 平均粒径 5  $\mu$  m)に同表に示す割合で添加・混合した後、混合物を 2 つの電極層の間に挟み込んで発光体層(厚さ 2 0  $\mu$  m)を形成した。こうして、図 1 に示す電界発光素子を作成した。

#### [0030]

次いで、電極層の間に周波数1kHzの交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら、発光体層の発光を視認で調べた。その結果を表1に示す。

#### [0031]

【表1】



#### [0032]

この表から、以下に示すことが確認された。すなわち、電子放出材として、ITOやATOなどの導電性酸化物またはこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン(TiO2

)などの複合導電性酸化物を用い、これらの材料からなる微粒子を蛍光体に対して所定の 割合で混合したものを使用した場合には、発光開始電圧が低く、良好な発光を示すことが わかった。また、電子放出材の粒子の形状は、針状である方が発光開始電圧が低くなるが 、球状であっても十分な発光が見られた。

#### [0033]

さらに、AuやPdのような金属微粒子を単独で蛍光体に混合したものにおいては、所 定の実験条件(印加電圧)内では、微弱な発光しか確認できず、電圧が高くなると放電が 発生し、安定して光ることはなかった。導電性の良好な金属が混合された発光体層(蛍光 体層)は、電気抵抗値が低くなりすぎて耐圧性能が劣化するため、放電が発生しやすい。 その結果、蛍光体を高輝度で安定して光らせることができない。

#### 【実施例2】

#### [0034]

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 実施例1

まず、ガラス基板の片面にITOから成る透明電極層を形成した後、その上に、ディッ プ法によりシアノエチルセルロースから成る絶縁膜(厚さ10μm)を形成した。このよ うな透明ガラス電極板を2枚用意した。

#### [0036]

また、5μmの平均粒径を有する銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛 (Ζη S: Cu, A1) 蛍光体100gに、平均粒径20nmのITO微粒子のエタノール分散液(固形分 10重量%)10gを加えて混合した後、100℃に加熱し溶剤を揮発させて乾燥し、発 光材料を調製した。

#### [0037]

次いで、得られた発光材料を前記した透明ガラス電極板の絶縁層の上にスプレードライ 法により塗布し、厚さ28μmの発光体層を形成した後、その上にもう1枚の透明ガラス 電極板を載せ、2枚の透明ガラス電極板の間に挟んでデバイス(電界発光パネル)を作製 した。

#### [0038]

こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、緑色の発 光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は40Vであり、輝度計(トプコ ン社製のBM5により輝度を測定したところ、200Vで200cd・m²の緑色発光が 確認された。

#### [0039]

#### 実施例2

平均粒径 0. 1 μ mの銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛 (ZnS:Cu, Al) 蛍光 体100gに、平均粒径20nmのITO微粒子の分散液(固形分10重量%)20gを 加えて混合した後、100℃に加熱し溶剤を揮発させて乾燥し、発光材料を調製した。

次いで、この発光材料を、実施例1と同様に2枚の透明ガラス電極板の間に挟み込むこ とにより厚さ1μmの発光体層を形成し、デバイス(電界発光パネル)を作製した。

#### [0041]

こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、緑色の発 光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は40Vであり、200Vで40  $0 c d \cdot m^2$  の緑色発光が確認された。

#### [0042]

#### 実施例3

平均粒径5μmの銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛(ZnS:Cu, Al) 蛍光体の 代わりに、平均粒径  $5 \mu$  mの銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛(2 n S : Ag, A1) 蛍光体を使用する以外は実施例1と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバ イス(電界発光パネル)を作製した。

#### [0043]

こうして得られたデバイスに、周波数 1 k H z の交流電圧を印加したところ、青色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は 4 0 V であり、 2 0 0 V で  $5 \text{ 0 c d} \cdot \text{m}^2$  の青色発光が確認された。

#### [0044]

#### 実施例4

平均粒径  $3 \mu m \sigma Z n S : C u$ , A 1 蛍光体の代わりに、平均粒径  $5 \mu m \sigma Y 2 O 2 S$  : E u 蛍光体を使用する以外は実施例 1 と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバイス(電界発光パネル)を作製した。

#### [0045]

こうして得られたデバイスに、周波数 1 k H z の交流電圧を印加したところ、赤色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は 6 0 V であり、 2 0 0 V で  $1 \text{ 0 c d} \cdot \text{m}^2$  の赤色発光が確認された。

#### [0046]

#### 実施例5

ITO微粒子の分散液(固形分10重量%)の代わりに、表面をATOで被覆された酸化チタン(TiO2)微粒子(石原産業社製のET-300W)を使用する以外は実施例1と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバイス(電界発光パネル)を作製した。

#### [0047]

こうして得られたデバイスに、周波数 1 k H z の交流電圧を印加したところ、緑色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は 6 0 V であり、 2 0 0 V で 1 5 0 c d · m  $^2$  の緑色発光が確認された。

#### 【産業上の利用可能性】

#### [0048]

本発明の電界発光素子によれば、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を実現することができる。また、本発明の電界発光素子は、分散型だけでなく、薄膜型電界発光素子にも適用が可能であり、より低い電圧で、高輝度を実現することができる。したがって、この電界発光素子は、ディスプレイデバイス、液晶表示装置のバックライト、照明などの広い用途に適用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### [0049]

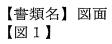
【図1】本発明の第1の実施形態である分散型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

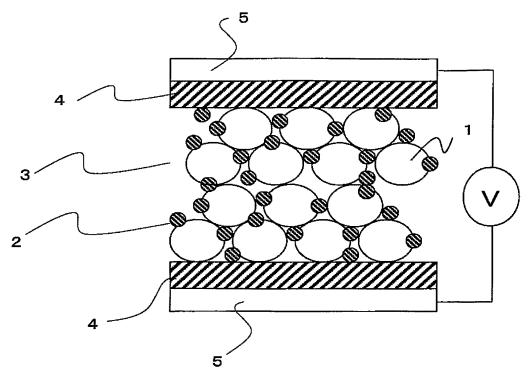
【図2】本発明の第2の実施形態である薄膜型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

## 【符号の説明】

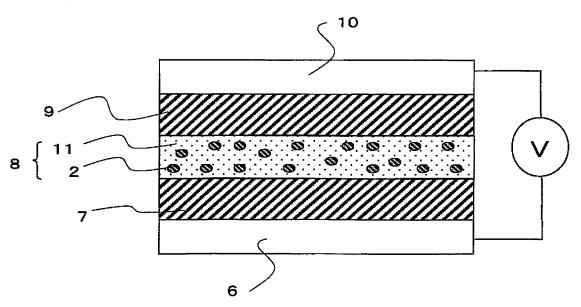
#### [0050]

1…蛍光体粒子、2…電子放出材粒子、3…発光体層、4…絶縁層、5…電極層、6… ITO透明電極層、7…第1絶縁層、8…薄膜状の電界発光体層、10…背面電極層、1 1…蛍光体層。





【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高輝度を有し、高歩留まり、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供する。

【解決手段】 本発明の電界発光素子は、蛍光体の粒子と、この蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子を含む発光体層を備えており、電子放出材が導電性化合物から構成されている。そして、電子放出材の発光体層に対する含有割合が、1~75重量%となっている。電子放出材を構成する導電性化合物としては、ATOやITOのような導電性酸化物などが挙げられる。

【選択図】図1

特願2004-273735

出願人履歴情報

識別番号

[000003078]

1. 変更年月日 [変更理由]

2001年 7月 2日

住所

住所変更 東京都港区芝浦一丁目1番1号

氏 名

株式会社東芝

特願2004-273735

出願人履歷情報

識別番号

[591075467]

1. 変更年月日

1991年 3月20日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県川西市小花2丁目23-2

氏 名

富士色素株式会社